

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 8 1 2 6
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 8 1 2 6]

出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

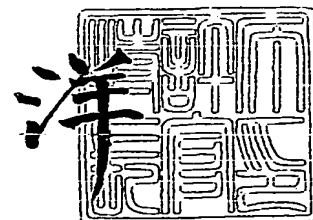
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 KU03014
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01D 46/00
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県京都郡苅田町長浜町 3 5 番地 日立金属株式会社九州工場
 内
 【氏名】 徳丸 慎弥
【特許出願人】
 【識別番号】 000005083
 【氏名又は名称】 日立金属株式会社
 【代表者】 本多 義弘
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010375
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

コーゼライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタであって、少なくとも前記目封止部の一部は、少なくともセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されていることを特徴とするセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 2】

前記セラミック粒子がコーゼライト粒子、及び／又は非晶質シリカ粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 3】

前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉から構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 4】

前記コロイド状酸化物がコロイダルシリカ、及び又はコロイダルアルミナであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 5】

コーゼライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタの製造方法であって、前記目封止材を 1000℃以下の温度で前記セラミックハニカム焼成体へ固着させることを特徴とするセラミックハニカムフィルタの製造方法。

【請求項 6】

コーゼライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタの製造方法であって、前記目封止材を 150℃以下の温度で前記セラミックハニカム焼成体へ固着させることを特徴とするセラミックハニカムフィルタの製造方法。

【請求項 7】

少なくとも前記目封止部の一部は少なくともセラミック粒子およびコロイド状酸化物から構成される目封止材を前記セラミックハニカム焼成体へ固着させることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のセラミックハニカムフィルタの製造方法。

【請求項 8】

前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉から構成されていることを特徴とする請求項 5 乃至 7 いずれかに記載のセラミックハニカムフィルタの製造方法。

【請求項 9】

少なくともセラミック粒子及び、コロイド状酸化物から構成されることを特徴とするセラミックハニカムフィルタ用目封止材。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミックハニカムフィルタ及びその製造方法、セラミックハニカムフィルタ用目封止材

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼル機関の排出ガス中に含まれる微粒子を除去するためのセラミックハニカムフィルタ及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ディーゼル機関から排出される微粒子を除去するため、セラミックハニカム構造体の隔壁を多孔質構造とし、その隔壁に微粒子を含んだ排気ガスを通過せしめる構造の微粒子捕集用セラミックハニカムフィルタすなわちDPF（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）を採用する検討が進められている。セラミックハニカムフィルタは、外周壁と、その内周側で多孔質構造の隔壁により囲まれた流路の両端面を交互に目封止されている。このようなセラミックハニカムフィルタに、微粒子を含有する排気ガスが流入すると、排気ガス中の微粒子は、隔壁に形成された細孔に捕集される。捕集された微粒子が、セラミックハニカムフィルタ内に過度に蓄積されると、フィルタの圧力損失が上昇し、エンジンの出力低下を招くようになる場合がある。このため、定期的に捕集された微粒子を、電気ヒーターやバーナ等外部着火手段を用いて燃焼させ、セラミックハニカムフィルタの再生が行われる。通常、セラミックハニカムフィルタは2ケ1式で搭載され、片方が再生中は、もう一方を使用するといった交互再生方式が採用されている。

上記のような構造のハニカムフィルタの特性に関しては、エンジン性能を低下させないため、フィルタの圧力損失を低く抑えることは重要であるが、同時にフィルタの再生時やエンジンを停止させた時等の急激な温度変化による熱衝撃に耐えられる耐熱衝撃性を有することが要求されており、これまでに以下に示すように、セラミックハニカムフィルタの目封止部に着目して改良を加えた技術が開示されている。

【0003】

セラミックハニカム構造体の端面の所定の位置に目封止する技術として、特許文献1に記載の発明には、焼成されたハニカム構造体をコーージェライト質原料バッチにより目封止し、次いで、1300℃以上の温度で焼成して、該コーージェライト質原料バッチをコーージェライト化させる、セラミックハニカム構造体の開口端面封止方法が開示されている。この発明によれば、セラミックハニカム構造体の開口端面流路の緊密で完全な封止が可能となり、耐熱衝撃性に優れた、信頼性の高いコーージェライト質ハニカムフィルタが得られるとしている。

【0004】

また、特許文献2に記載の発明には、焼成済み或いは未焼成のセラミックハニカム構造体に対して、セラミックハニカム構造体と同材質の焼成後に粉碎した粉と、未焼成で粉碎した粉からなる目封止材で目封止し、1400℃の高温で加熱して、目封止部を形成したセラミックハニカムフィルタが開示されている。この発明によれば、セラミックハニカム構造体と同材質の粉碎粉を目封止材に使用していることから、高温条件下での使用に際し、セラミックハニカム構造体と目封止部との間の熱膨張差に起因して目封止部やハニカム構造体にクラックが発生することが無く、また目封止部の剥離や不具合の発生することもないとしている。

【0005】

また、特許文献3に記載の発明には、セラミックハニカム構造体の開口端面にフィルムを貼り、そのフィルムの所定部分に穴を開け、次いでその穴より流路に目封止材を導入して所定の流路を封止する技術が開示され、その実施例3によれば、アルミナセメントとムライト粉碎物からなる原料に水を加えて、坏土状とした目封止材に振動を加えて、所定の流路に導入し、ついで温度55℃、湿度90%で2時間保持し硬化させ、ハニカム構造体と目封止部を一体化させる技術が開示されている。

【0006】

【特許文献1】特公昭63-28875号公報

【特許文献2】特開2002-136871号公報

【特許文献3】特公昭63-24731号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記従来技術である特許文献1乃至3に記載の発明のセラミックハニカムフィルタを微粒子捕集用フィルタとして使用した場合には、排気ガスによる熱衝撃などにより、以下のような目封止部に係わる問題が発生していた。

【0008】

特許文献1記載の従来技術では、セラミックハニカムフィルタは使用時に高温に晒されることが多いため、ハニカム構造体には、耐熱性を有し、熱膨張係数の小さなコーージェライト質セラミックが使用され、目封止材にも、セラミックハニカム構造体との熱膨張差を小さくするため、ハニカム構造体と同材質のコーージェライト質セラミックが使用されている。このために目封止材は、コーージェライト質原料をコーージェライト化温度（例えば1300℃）以上に高温加熱させ、コーージェライト化させることにより、セラミックハニカム構造体へ固着されている。ところで、コーージェライト質セラミックハニカム構造体は、押出成形法により、原料の板状カオリン粒子を金型の狭いスリットを通過させる際に壁面内に配向させ、その後、焼成で生成されるコーージェライト結晶を配向させ、ハニカム構造体の流路方向や径方向の熱膨張係数が小さくなるようにしている。しかし、目封止部を形成する目封止材は、金型の狭いスリットを通過させないため、コーージェライト結晶の配向はランダムとなり、両者の熱膨張係数を完全に一致させることは困難であった。従って、目封止材をハニカム構造体とともに1300℃以上の高温で一体化させた後で室温に戻すことにより、ハニカム構造体の目封止部とセル壁の熱膨張係数の違いにより、両者の界面に大きな残留応力が作用するようになる。この残留応力の大きさは、両者の熱膨張係数の違い、及び、固着一体化させる温度によって決まるため、1300℃以上で一体化させた場合は、大きな残留応力が作用することになるのである。このため、この残留応力を有することによって、実際に自動車にとりつけた際の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃によって、目封止部、または目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落し易くなるという問題の生じることがあった。

また、焼成済みのセラミックハニカム焼成体へ目封止する場合は、セラミックハニカム成形体を焼成する工程と、目封止材をセラミックハニカム焼成体へ固着させるためのコーージェライト化温度（例えば1300℃）以上に加熱して焼成する工程の2回の焼成工程が必要となるため、過剰な製造コストが発生するという問題もあった。

【0009】

特許文献2に記載の従来技術では、焼成済み、或いは、未焼成のセラミックハニカム構造体に対して、セラミックハニカム構造体と同材質の焼成後に粉碎した粉と、未焼成で粉碎した粉からなる目封止材で目封止し、1400℃の高温で加熱して、目封止部を形成している。このため、セラミックハニカム構造体に、例えば、コーージェライト質セラミックを用いた場合には、特許文献1と同様にハニカム構造体と目封止部の熱膨張係数を完全に一致させることは困難であること、また、固着一体化させる温度が1400℃という高温であることから、大きな残留応力が作用することになるのである。このため、この残留応力を有することによって、実際に自動車にとりつけた際の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃によって、目封止部、または目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落し易くなるという問題の生じることがあった。

【0010】

また、特許文献3に記載の発明の実施例3では、目封止材の焼成は行わず、55℃で目

封止材を硬化させれば良いので、上記従来技術のように1300℃以上で一体化させた場合に比べ発生する残留応力は小さく、また、2回の焼成工程による過剰な製造コストの問題は発生しない。しかし、熱膨張係数の小さなコーージェライトハニカム構造体の隔壁と目封止部を低温で固着させるため、目封止部は熱膨張係数の大きいムライトと、より熱膨張係数の大きいアルミナセメントとで形成させていることから、コーージェライトハニカム構造体の隔壁と目封止部間の熱膨張差により、実際に自動車にとりつけた際の排気ガスによる熱衝撃により、両者間にクラックが発生したり、目封止部が剥離して脱落し、未浄化の排気ガスが排出されるという問題に発展するような場合もあった。

【0011】

本発明の目的は、上記セラミックハニカム構造体の隔壁と目封止部間に発生する問題を解消して、隔壁と目封止部が強固に固着し、且つ、耐熱衝撃性に優れたセラミックハニカムフィルタを得るとともに、該セラミックハニカムフィルタの製造コストを削減可能な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、該セラミックハニカムフィルタの目封止材の選定および目封止材を固着させる製造方法を適正化することで、従来の製造方法にて製造されたセラミックハニカムフィルタと比較して、隔壁と目封止部の固着力及び耐熱衝撃性の大幅な向上、更に製造コストの削減を可能にしたセラミックハニカムフィルタの発明に想到した。

【0013】

すなわち、本発明のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタであって、少なくとも前記目封止部の一部は、少なくともセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されていることを特徴とする。

【0014】

本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記セラミック粒子がコーージェライト粒子、及び／又は非晶質シリカ粒子であることが好ましい。また、前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉から構成されていることが好ましい。

また、本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記コロイド状酸化物がコロイダルシリカ、及び又はコロイダルアルミナであることが好ましい。

【0015】

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法は、コーージェライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタの製造方法であって、前記目封止材を1000℃以下の温度で前記セラミックハニカム焼成体へ固着させることを特徴とする。

【0016】

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記目封止材を前記セラミックハニカム焼成体へ固着させる温度は、500℃以下であることが好ましく、より好ましくは、150℃以下である。

【0017】

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、少なくとも前記目封止部の一部は少なくともセラミック粒子およびコロイド状酸化物から構成される目封止材を前記セラミックハニカム焼成体へ固着させることが好ましい。

また、本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉から構成されていることが好ましい。

【0018】

また、本発明のセラミックハニカムフィルタ用目封止材は、少なくともセラミック粒子

及び、コロイド状酸化物から構成されることを特徴とする。

【0019】

以下、本発明の作用について説明する。

まず、本発明のセラミックハニカムフィルタを図1、図2を用いて詳細に説明する。図1は、本発明のセラミックハニカムフィルタ11の斜視図、図2は、図1のセラミックハニカムフィルタ11を排気ガス浄化フィルタとして用いる場合の模式断面図を示している。図1及び図2に示すように、本発明のセラミックハニカムフィルタ11は、外周壁11aと、この外周壁11aの内周側で隔壁11bにより囲まれた流路11cを有し、流路11cの流入側11d、流出側11eの両端面を交互に目封止部12a、12bで目封止している。そして、セラミックハニカムフィルタ11は、その外周壁11aを把持部材13a、13bで把持して金属製の収納容器14内に収納され、微粒子を含有した排気ガスが、流入側11dで開口している流路11cから流入（10aで示す）して、多孔質セラミックからなる隔壁11bを通過した後、隣接流路を経て、流出側11eから排出（10bで示す）される。この際、排気ガス中に含まれる微粒子が、隔壁11bに形成された細孔（図示せず）に捕集され、セラミックハニカムフィルタ11は、排気ガス浄化フィルタとして使用することができるのである。

本発明のセラミックハニカムフィルタは、コーゼライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタであって、該目封止部は少なくともセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されている。これにより、セラミックハニカム構造体と目封止部を固着させるために、従来技術のように、例えば、1300℃以上の高温焼成をする必要がなく、1000℃以下の温度でハニカム構造体と目封止部を、固着させることができるので、両者の固着に伴う残留応力を小さくすることができる。この残留応力を小さく押さえることによって、実際に自動車にとりつけた際の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃によって、目封止部、または目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落するという問題を回避することができる。ここで、隔壁と目封止部を固着させる温度を1000℃以下とすることができるのは、次の理由による。

目封止材が少なくともセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されており、このコロイド状酸化物は水分を含有することによりコロイド状態を示し、この水分が脱水されることにより非可逆的に強固な固形物、即ち非晶質酸化物マトリックスが得られることから、1000℃以下の温度でセラミック粒子の間を強固に結合すると共に、セラミックハニカム構造体の隔壁と強固に固着でき、隔壁と目封止部が固着一体化できるからである。このように、隔壁と目封止部が固着一体化できることから、隔壁と目封止材を固着させる温度は、コロイド状酸化物の脱水が行われる温度以上であれば良く、150℃以下の温度でも可能である。また、目封止部が少なくともセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されているため、目封止部の熱膨張係数を小さくすることができ、低熱膨張であるコーゼライト質セラミックハニカム構造体との、熱膨張係数差を小さくできることから、発生する残留応力を小さくすることができる。

【0020】

本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、目封止部を構成するセラミック粒子として、コーゼライト粒子、及び／又は非晶質シリカ粒子であることが好ましい。これは、コーゼライト粒子及び非晶質シリカ粒子の熱膨張係数が小さいため、目封止部の熱膨張係数を小さくすることができ、目封止部とコーゼライト質セラミックハニカム構造体の熱膨張係数差を、更に小さくできるためである。このため、目封止部とハニカム構造体の隔壁間の固着に伴う残留応力を小さくすることができるため、実際に自動車にとりつけた際の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃によって、目

封止部、または目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落するという問題を更に回避し易くできるからである。

【0021】

本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、目封止部を構成するセラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉から構成されていることが好ましいのは、上記のように、目封止部とコーゼライト質セラミックハニカム構造体の熱膨張係数差を更に小さくできるため、目封止部、または目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落するという問題を更に回避し易くできるからである。

【0022】

また、本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、目封止部のセラミック粒子の間に存在する非晶質酸化物マトリックスを形成するコロイド状酸化物が、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナを主成分とするのが好ましい。あるいは、コロイダルシリカとコロイダルアルミナの混合物を主成分としても良い。これは、次の理由による。目封止部を形成する工程において、目封止材を流路内に挿入する際に、コロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナのコロイド状酸化物を使用することにより、目封止材の粘度を適切に調整できるため、流路の角隅部にまで目封止材を充填することができ、隔壁と目封止部の密着力を保つことができるのと共に、セラミック粒子との接合性に優れ高強度の目封止部が形成できるからである。

【0023】

本発明のセラミックハニカムフィルタを構成する目封止部は、セラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されているが、これらに限定されることはなく、これら以外にも、必要に応じて、セラミックファイバーやセメント等を含むことができる。さらには、バインダー等の有機物等を含んでも良い。この意味で、コロイド状酸化物を主成分と言っている。

【0024】

本発明のセラミックハニカムフィルタを構成する目封止部は、セラミック粒子100質量部に対し、目封止部のセラミック粒子の間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスが2～35質量部であることが好ましい。2質量部未満では、セラミック粒子と非晶質酸化物マトリックス間の結合力が不十分な場合があり、目封止部が脱落することもあるからである。一方、35質量部を越えた場合は、目封止部の熱膨張係数が大きくなるために耐熱衝撃性が悪化する場合もあるからである。尚、更に好ましい割合は、セラミック粒子100質量部に対する、コロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスの割合が、5～20質量部の場合である。

【0025】

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法は、コーゼライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路に目封止部を形成し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタの製造方法であって、該目封止部はセラミック粒子およびコロイド状酸化物から構成される目封止材を該セラミックハニカム焼成体へ固着させていることから、セラミックハニカム構造体と目封止部を固着させるために、従来技術のように例えば、1300℃以上の高温焼成をする必要がなく、1000℃以下の温度でハニカム構造体と目封止材を焼成、固着させることができるので、両者の固着に伴う残留応力を小さくすることができる。この残留応力を小さく押さえることによって、実際に自動車にとりつけた際の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動からの機械的衝撃によって、目封止部、または目封止部とハニカム構造体の界面に、クラックが発生したり、目封止部が脱落するという問題を回避することができる。

ここで、隔壁と目封止部を固着させる温度を1000℃以下とすることができるのは、目封止部がセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されており、このコロイド状酸化物は水分を含有することでコロイド状態を示し、この水分が1000℃以下で十分脱水されることにより非可

逆に強固な固形物、即ち、非晶質酸化物マトリックスが得られるからである。これにより、1000℃以下の温度でセラミック粒子の間を強固に結合すると共に、セラミックハニカム構造体の隔壁と強固に結合でき、隔壁と目封止部が固着一体化できるからである。このように、隔壁と目封止部が固着一体化できることから、隔壁と目封止部を固着させる温度は、コロイド状酸化物の脱水が行われる温度以上であれば良く、150℃以下の温度でも可能である。また、目封止部がセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成される非晶質酸化物マトリックスから構成されているため、目封止部の熱膨張係数を小さくすることができ、低熱膨張であるコーゼライト質セラミックハニカム構造体との、熱膨張係数差を小さくできることから、発生する残留応力を小さくすることができる。

【0026】

また、焼成済みのセラミックハニカム構造体へ目封止する場合は、目封止部の固着に必要な温度を、従来技術のようなコーゼライト化温度例えば1300℃以上から、本発明では1000℃以下に低減することができるので、焼成に係わるエネルギーコストを低減できるという効果もある。

【0027】

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記目封止部は150℃以下の温度で該セラミックハニカム構造体へ固着させることが好ましいのは、上記のように、固着させる温度を低温化することにより、ハニカム構造体と目封止部の熱膨張係数差により生じる残留応力を更に小さくできるのと共に、固着に伴うエネルギーコストを低減することが可能となるからである。

【0028】

また、本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記セラミック粒子がセラミックハニカム焼成体と同材質の粉碎粉から構成されていることが好ましいのは、上述したようにハニカム構造体と目封止部の熱膨張係数差を小さくすることができるからである。

【0029】

尚、本発明のセラミックハニカムフィルタは従来技術で示したように交互再生方式に適用できるのは勿論のこと、貴金属触媒との組合せにより微粒子を連続的に燃焼させる、連続再生式のセラミックハニカムフィルタに適用できることは言うまでもない。

【0030】

本発明のセラミックハニカムフィルタ用目封止材は、少なくともセラミック粒子及び、コロイド状酸化物から構成されるが、セラミック粒子100質量部に対し、コロイド状酸化物を固形分換算で2～35質量部の割合で配合することが好ましい。コロイド状酸化物が固形分換算で2質量部未満では、ハニカム構造体と固着した後の目封止部で、セラミック粒子とコロイド状酸化物から形成される非晶質酸化物マトリックス間の結合力が不十分な場合があり、目封止部が脱落することもあるからである。一方、コロイド状酸化物が固形分換算で35質量部を越えた場合は、ハニカム構造体と固着した後の目封止部の熱膨張係数が大きくなるために耐熱衝撃性が悪化する場合もあるからである。尚、更に好ましい、セラミック粒子100質量部に対する、コロイド状酸化物の固形分換算での配合割合は、5～20質量部である。また、本発明のセラミックハニカムフィルタ用封止材は、セラミック粒子、コロイド状酸化物だけに限定されるわけではなく、これら以外にも、必要に応じて、セラミックファイバーやセメント等を含むことができる。また、封止材の粘度を調整し、作業性を良好にする目的で、バインダー等の有機物や、水等の溶剤を含むこともできる。

【発明の効果】

【0031】

本発明のセラミックハニカムフィルタは、目封止部を少なくともセラミック粒子とすることで、セラミックハニカム構造体と目封止部との熱膨張係数差を少なくでき、且つ、コロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスを用いて固着温度を下げるこ

で得られるセラミックハニカム構造体には残留応力が残り難いため、優れた耐熱衝撃性を有するセラミックハニカムフィルタを得ることができる。且つ、固着温度の低温化によって、大幅な製造コスト削減を可能とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明の実施の形態を、実施例を基に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例)

コーゼライト化原料を混合、混練し、押出成形法により、ハニカム構造の成形体を得た。得られた成形体に対して1425℃の温度で焼成を行い、外径266.7mm、全長304.8mmであるコーゼライト質セラミックハニカム構造体を得た。

そして、次に示す様に目封止材スラリーを準備した。

まず、本発明例における目封止材として、表1に示すセラミック粒子及びコロイド状酸化物を主原料として用い、表2の試験例1～18に示す配合比で混合し、更に、有機バインダーとしてメチルセルロース1.2質量部、水を加えて混練し、セラミックハニカム構造体に目封止が可能な、スラリー状になるように調整して、目封止材スラリーを得た。目封止部を構成するセラミック粒子として、試験例1～6には溶融シリカA、試験例7、8には溶融シリカB、試験例9～18にはコーゼライトを使用した。ここで、セラミック粒子のうち、コーゼライトは気孔率65%のコーゼライトハニカム構造体を粉碎して作製したものである。また、コロイド状酸化物として、試験例1～16にはコロイダルシリカ、試験例17～18にはコロイダルアルミナを用いた。

次に、比較例の目封止材として、表3に示すような目封止材用原料を用いて、表3の試験例19～21に示す配合比で混合し、更に、有機バインダーとしてメチルセルロース1.2質量部、水を加えて混練し、セラミックハニカム構造体に目封止が可能な、スラリー状になるように調整して、目封止材スラリーを得た。試験例19、20では、表1に示したコーゼライト粒子（気孔率65%のコーゼライトハニカム構造体を粉碎して作製したもの）と、コーゼライト質未焼成原料粉末を、試験例21ではコーゼライト質未焼成原料粉末を使用した。ここで、コーゼライト質未焼成原料粉末は、タルク15%、仮焼タルク24%、カオリン20%、仮焼カオリン26.5%、アルミナ14.5%を配合した原料粉末である。

更に、従来例の目封止材（試験例22）として、特許文献1記載の実施例の原料バッチNo.1（仮焼タルク38.2%、カオリン20.0%、仮焼カオリン21.8%、アルミナ10.5%、水酸化アルミニウム9.5%）のコーゼライト質未焼成原料粉末100質量部に対し、メチルセルロース1質量部、グリセリン9.25質量部、水30質量部を加えて混練し、セラミックハニカム構造体に目封止が可能な、スラリー状になるように調整して、目封止材スラリーを得た。

次に、図3を用いて所定の流路を目封止する方法について説明する。所定の流路を目封止するために、樹脂製材料に開口部を形成させた樹脂製マスク21を準備した。ここで、開口部を形成するには、樹脂製板材料に機械加工、加熱加工等を施したり、或いは射出成形法等により樹脂製マスクを形成して用いることができる。

次に、目封止材容器20に上記作成の目封止材スラリー12cを準備し、図3(a)に示すように、ハニカム構造体の流路における一端側の所定の開口端部を予め作成しておいた樹脂製マスク21により閉塞し、当該ハニカム構造体の一端側に所定の深さが得られるように目封止材スラリー12cを浸漬した。ハニカム構造体の開口端部の流路から浸入したスラリー中の水分が隔壁から吸水されることにより目封止部が形成された後に、ハニカム構造体をスラリーから引き上げ、目封止部を乾燥させた。更に、他端側の開口端部に対しても同様の操作を行い、流路の開口端部が交互に目封止されたハニカム構造体を得た。

そして、この目封止部を固着させるため、表2に示す加熱温度で加熱を行い、流路の開口端部が交互に目封止されたセラミックハニカムフィルタを作製した。尚、目封止深さが熱衝撃に及ぼす影響を鑑みて、目封止深さはいずれも10mmとした。

このようにして得られたセラミックハニカムフィルタに対して耐熱衝撃性の評価と目封止部の強度についての比較を行った。

【0033】

尚、本発明例においては、セラミック粒子に熔融シリカ、コーゼライト質のハニカムフィルタ焼成粉碎粉を用いたが、セラミック粒子として他に、ムライト質セラミック材料、その他のセラミック粉末を用いることができる。このとき、該セラミック粒子の粒度は、最大粒径100 μ m以下で平均粒径5～15 μ mであることが好ましい。また、本発明例においては、コロイド状酸化物として、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナを用いたが、他に、メチルセルロース以外の有機バインダー、分散剤、コロイダルシリカおよびコロイダルアルミナ以外のコロイド状酸化物、セラミックファイバー等を用いることが出来る。

【0034】

耐熱衝撃性については、電気炉にてセラミックハニカムフィルタを室温から設定温度まで昇温し、設定温度にて2時間以上保持した後に炉外へ取り出し、そのときのクラック発生を確認した。その結果は、500℃以上でクラックが発生しなかった場合を合格とし、600℃以上でクラックが発生しなかった場合を優(◎)、550℃以上600℃未満でクラックが発生しなかった場合を良(○)、500℃以上550℃未満でクラックが発生しなかった場合を可(△)、500℃未満でクラックが発生した場合を不良品(×)として評価した。

【0035】

また、目封止部の強度については、先端が ϕ 1.0の丸棒形状の圧子で目封止部を押し抜いたときの強度を測定し、従来例である試験例20の強度を1.0とした場合の相対値を強度比較結果とした。

表2にその試験結果を示す。

【0036】

【表1】

		平均 粒子径 (μ m)	固形分 (質量%)	化学組成(質量%)							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
セラミック 粒子	熔融シリカA	14.1	—	99.9	0.08	—	0.003	0.002	—	0.001	—
	熔融シリカB	30.1	—	99.6	0.1	—	0.004	0.002	0.02	0.02	—
	コーゼライト (気孔率65%)	12	—	50.5	33.7	14.9	0.17	0.001	0.09	0.49	0.09
コロイド状 酸化物	コロイダルシリカ	—	50	99.3	≤0.1	≤0.1	0.5	—	≤0.1	—	—
	コロイダルアルミナ	—	30	≤0.1	99.5	≤0.1	0.3	—	≤0.1	—	—

【0037】

【表2】

		目封止材用原料の配合比				加熱温度 (℃)	耐熱衝撃性 評価結果	強度比較 結果
		セラミック粒子		コロイド状酸化物				
		種類	質量部	種類	質量部			
試験例1	本発明例	溶融シリカA	100	コロイダルシリカ	12.5	1000	△	1.5
試験例2	本発明例	溶融シリカA	100	コロイダルシリカ	12.5	850	△	1.5
試験例3	本発明例	溶融シリカA	100	コロイダルシリカ	12.5	500	△	1.6
試験例4	本発明例	溶融シリカA	100	コロイダルシリカ	35	150	△	1.9
試験例5	本発明例	溶融シリカA	100	コロイダルシリカ	20	150	○	1.9
試験例6	本発明例	溶融シリカA	100	コロイダルシリカ	5	150	○	1.9
試験例7	本発明例	溶融シリカB	100	コロイダルシリカ	12.5	850	△	1.5
試験例8	本発明例	溶融シリカB	100	コロイダルシリカ	20	150	△	1.9
試験例9	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	12.5	1000	△	1.6
試験例10	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	35	850	△	1.8
試験例11	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	20	850	○	1.7
試験例12	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	5	850	○	1.7
試験例13	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	12.5	500	◎	1.9
試験例14	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	35	150	○	1.9
試験例15	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	20	150	◎	1.9
試験例16	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルシリカ	5	150	◎	1.9
試験例17	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルアルミナ	12.5	850	○	1.5
試験例18	本発明例	コーシエライト	100	コロイダルアルミナ	12.5	150	○	1.4

※コロイダルシリカ、コロイダルアルミナは固形物換算での配合比

【0038】

【表3】

		目封止材用原料の配合比				加熱温度 (°C)	耐熱衝撃性 評価結果	強度比較 結果
		種類	質量部	種類	質量部			
試験例19	比較例	コーゼライト	100	未焼成コーゼライト粉末	50	1000	×	0.2
試験例20	比較例	コーゼライト	100	未焼成コーゼライト粉末	50	1400	×	0.9
試験例21	比較例	—	—	未焼成コーゼライト粉末	100	1000	×	0.2
試験例22	従来例	—	—	未焼成コーゼライト粉末	100	1400	×	1

【0039】

表2に示したように、本発明である試験例1～18のセラミックハニカムフィルタは、比較例である試験例19～21及び従来例である試験例22と比較して、耐熱衝撃性および強度は非常に良好であることがわかる。耐熱衝撃性の評価結果から、1400℃で加熱を行った比較例である試験例20、従来例である試験例22は500℃未満にてクラックが発生したためNGとなった。一方、加熱温度が1000℃の試験例1、9は、耐熱衝撃温度は500℃以上であったため合格であった。また、加熱温度が150℃～850℃である試験例2～8、10～18は、耐熱衝撃温度は550℃以上であった。特に、加熱温度が500℃以下と、骨材にハニカムフィルタ焼成粉碎粉を用い、結合添加剤にコロイダルシリカを好ましい範囲である固形分換算で5～20質量部使用した試験例13、15、16は、耐熱衝撃温度は600℃という極めて良好な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明のセラミックハニカムフィルタの斜視図

【図2】本発明のセラミックハニカムフィルタの模式断面図

【図3】本発明のセラミックハニカムフィルタの目封止材の形成を示した図

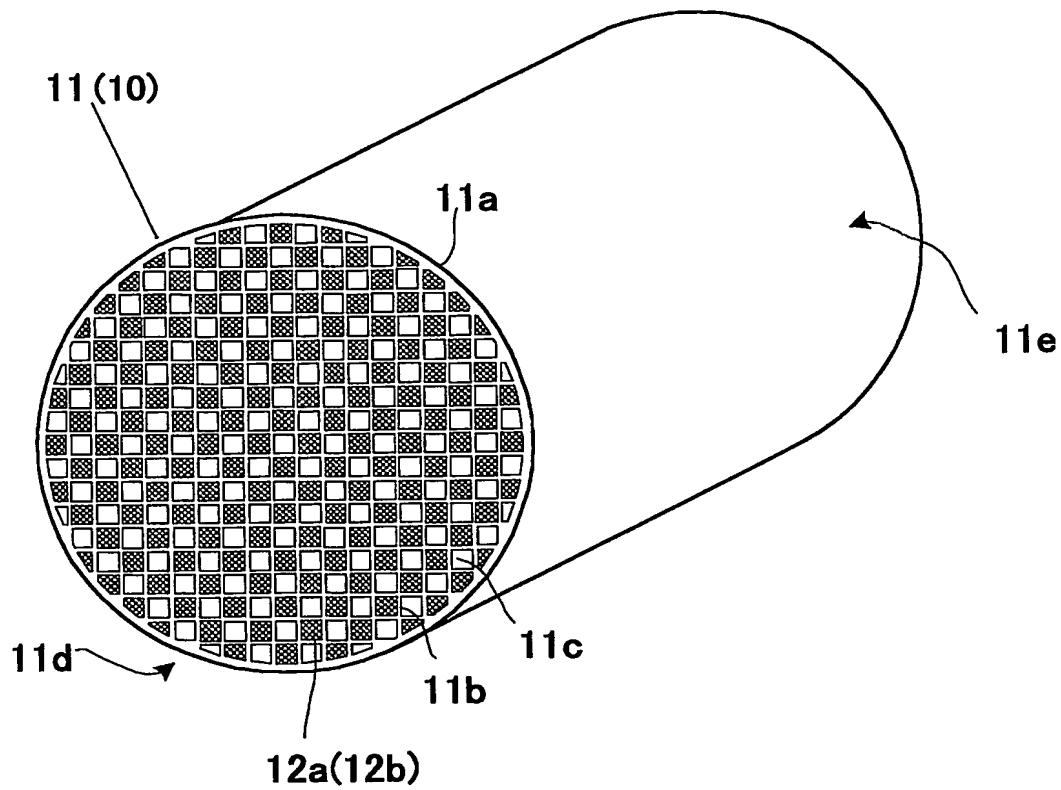
【符号の説明】

【 0 0 4 1 】

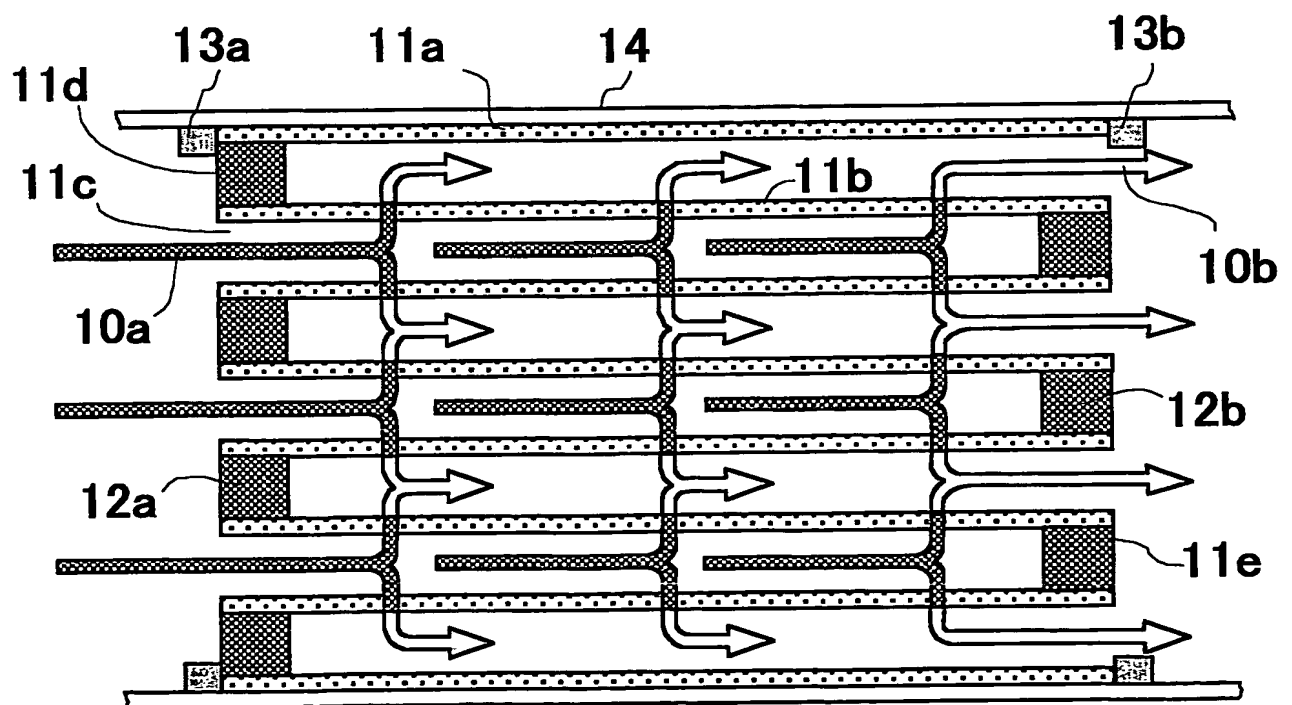
- 1 0 : セラミックハニカム構造体
- 1 0 a : 流入
- 1 0 b : 排出
- 1 1 : セラミックハニカムフィルタ
- 1 1 a : 外周壁
- 1 1 b : 隔壁
- 1 1 c : 流路
- 1 1 d : 流入側
- 1 1 e : 流出側
- 1 2 a、1 2 b : 目封止部
- 1 2 c : スラリー
- 1 3 a、1 3 b : 把持部材
- 1 4 : 収納容器
- 2 0 : 目封止材容器
- 2 1 : 樹脂製マスク

【書類名】 図面

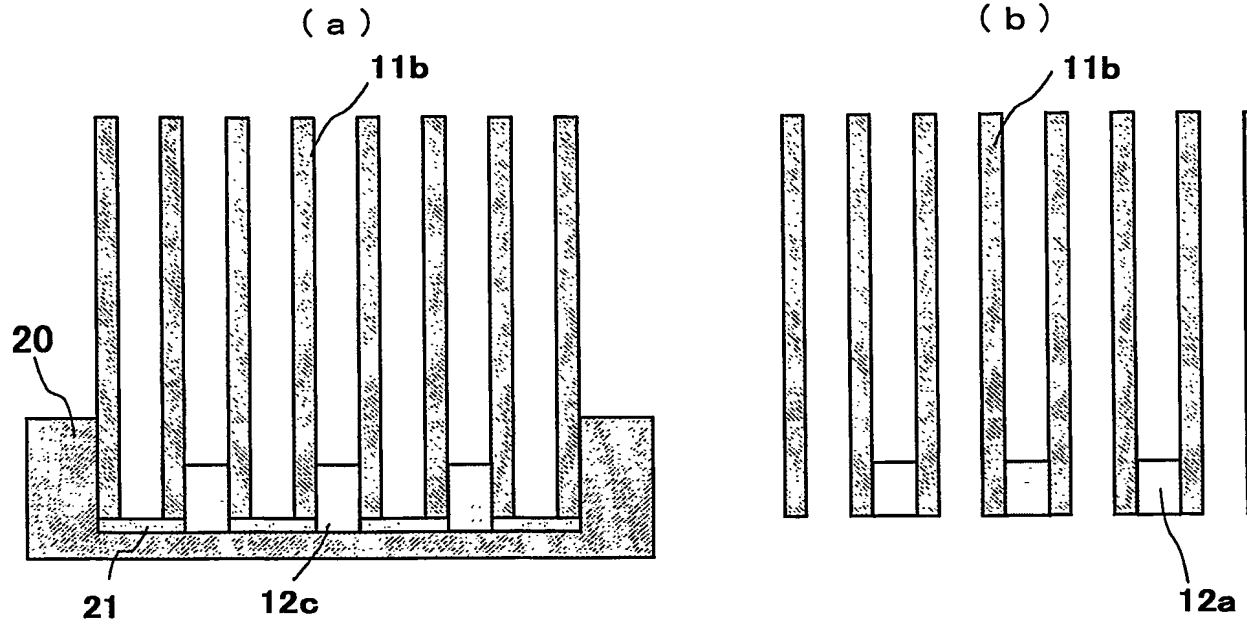
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱衝撃性に優れたセラミックハニカムフィルタを得るとともに、該セラミックハニカムフィルタの製造コスト削減可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 コージェライトを主結晶とする材料からなるセラミックハニカム焼成体の所定の流路端部を目封止し、該流路を区画する多孔質の隔壁に排気ガスを通過せしめることにより、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するセラミックハニカムフィルタであって、少なくとも前記目封止部の一部は、少なくともセラミック粒子及び、それらの間に存在するコロイド状酸化物から形成された非晶質酸化物マトリックスから構成されている。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-338126
受付番号	50301608753
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月29日

特願 2 0 0 3 - 3 3 8 1 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

氏 名

日立金属株式会社